

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 D06N 3/14	A1	(11) 国際公開番号 WO00/36209 (43) 国際公開日 2000年6月22日 (22.06.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06947 (22) 国際出願日 1999年12月10日 (10.12.99) (30) 優先権データ 特願平10/358551 1998年12月17日 (17.12.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 竹田恵司(TAKEDA, Keiji)(JP/JP) 〒410-0048 静岡県沼津市新宿町4番地の6 プレステージ新宿902号室 Shizuoka, (JP) 天野慈朗(AMANO, Jiro)(JP/JP) 〒411-0033 静岡県三島市文教町2丁目12番13号D95 Shizuoka, (JP)		(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: WATER VAPOR-PERMEABLE AND WATERPROOF MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME (54)発明の名称 透湿防水素材およびその製造方法 (57) Abstract A water vapor-permeable and waterproof material having high water vapor permeability and waterproofness and also excellent adhesiveness between a covering layer such as vapor-permeable and waterproof layer and a structured substance made of fibers such as a cloth and high durability; and a method for manufacturing the water vapor-permeable and waterproof material. This water vapor-permeable and waterproof material can be manufactured by a method comprising coating a material for an adhesive layer capable of swelling with water over a water vapor-permeable and waterproof layer in a manner such that the adhesive layer is uppermost, converting the material into a film, and crimping a structured substance made of fibers which has been subjected to a pretreatment with a polyhydric compound onto the resulting adhesive layer capable of swelling with water to bind the adhesive layer with the structured substance. This water vapor-permeable and waterproof material is suitably used for outdoor wears, wears in connection with skiing and the like as well as gloves and shoes and the like.		

(57)要約

この発明は、高度な透湿性と防水性を具備すると同時に、透湿耐水層等の被膜層と布帛等の繊維構造物との接着性に優れた、高い耐久性を有する透湿防水素材とその製造方法を提供する。

この透湿防水素材は、透湿耐水層に水膨潤性接着層が最上層となるように塗工し、製膜し、その水膨潤性接着層上に、多価の水酸基を有する化合物で前処理された繊維構造物を圧着し、水膨潤性接着層と繊維構造物とを接着することにより得ることができる。

この透湿防水素材は、アウトドアウェア、スキー関連ウェア、屋外用ウェアなどのほか、手袋、靴などに好適に用いることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レント	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BF ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BG ブルガリア	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BH バ레인	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ブラジル	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
CA カナダ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CF 中央アフリカ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CG コンゴ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CH スイス	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CI コートジボアール	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CM カメルーン	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CN 中国	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CR コスタ・リカ	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CU キューバ	IT イタリア	NO ノルウェー	YU ユーゴスラビア
CY キプロス	JP 日本	NZ ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CZ チェッコ	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
DE ドイツ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
	KR 韓国		

明細書

透湿防水素材およびその製造方法

技術分野

本発明は、透湿防水素材とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、透湿耐水層等の被膜層と布帛等の繊維構造物との接着性に優れた、高耐久性を具備した透湿防水素材とその製造方法に関するものである。

従来、透湿防水素材、特に被膜を布帛に張り合わせるラミネートタイプの素材において、被膜と布帛を接着する際、接着剤を利用した方法が用いられている。具体的には、被膜あるいは布帛に接着剤を塗布し、その被膜と布帛を圧着し、接着剤を固化させることにより、両者の接着が行われている。

近年、透湿防水素材のさらなる快適化が求められる中、快適性の観点から高透湿な接着層が求められるようになり、そのための接着剤として透湿性に優れる水膨潤性高分子化合物が用いられつつある。

しかしながら、このような水膨潤性の高分子化合物を接着層に利用した場合、透湿防水素材の透湿性は向上するが、接着層が水膨潤性のため繊維構造物との接着性、特に湿潤時の接着性が低く、洗濯耐久性の低下を引き起こす原因のひとつとなっている。

このように、水膨潤性の接着層を用いる場合には、湿潤時の接着性を向上させることが大きな課題として残っているのが現状である。

発明の開示

本発明の目的は、前記した現状を鑑み、透湿性および耐水性に優れると同時に、透湿耐水層等の被膜層と繊維構造物との接着性に優れ、洗濯などにおける湿潤時の接着耐久性を具備した透湿防水素材とその製造方法を提供することにある。

本発明の透湿防水素材は、前記した課題を解決するため、次の構成を有するものである。

すなわち、本発明の透湿防水素材は、透湿耐水層が水膨潤性接着層を介して繊維構造物と接着されてなる透湿防水素材において、該繊維構造物を構成する単繊維の表面が、多価の水酸基を有する化合物を主成分とする前処理剤で被覆されており、該繊維構造物と該水膨潤性接着層が該前処理剤を介して接着されている透

湿防水素材である。

また、本発明の透湿防水素材は、次の好ましい態様を有するものである。

- (a) 前記前処理剤が、フェノール樹脂誘導体を主成分とする樹脂である。
- (b) 前記水膨潤性接着層が、水膨潤性ポリウレタンと多価アルコール誘導体の混合物からなり、かつポリイソシアネートにより架橋されている接着層である。
- (c) 前記水膨潤性ポリウレタンを構成する、イソシアネート数に対するポリオール中のポリエチレングリコールを構成するエチレングリコール数の比が、20以上30未満である。
- (d) 前記多価アルコール誘導体が、グリセリン誘導体である。
- (e) 前記ポリイソシアネートが、脂肪族イソシアネート誘導体である。
- (f) 前記接着層が連続した樹脂層である。
- (g) 前記透湿耐水層が、ポリウレタンを主成分とする連続した樹脂層である。

また、本発明の透湿防水素材の製造方法は次の構成を有するものである。

すなわち、透湿耐水層に水膨潤性接着層が最上層となるように塗工し、製膜し、該水膨潤性接着層上に多価の水酸基を有する化合物を主成分とする前処理剤で前処理された繊維構造物を圧着し、水膨潤性接着層と繊維構造物とを接着する透湿防水素材の製造方法である。

また、本発明の透湿防水素材の製造方法は、次の好ましい態様を有するものである。

- (a) 前記前処理が、前処理剤水溶液に繊維構造物を含浸させ、そして熱処理固着させる処理である。
- (b) 前記前処理が、前処理剤を浴中で繊維構造物に吸尽固着させる処理である。

かかる構成から本発明における作用は、単繊維表面が水膨潤性接着層に対し濡れ性が高く、かつ、架橋性に優れた官能基を有することにより、水膨潤性を有した高透湿性接着層を利用した場合においても、高い接着性、特に湿潤時の接着性が得られる素材となるのである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の透湿防水素材は、透湿耐水層が水膨潤性接着層を介して繊維構造物と接着されてなるものである。

ここでいう透湿耐水層とは、透湿性と防水性を兼備した被膜層をいう。

透湿耐水層における透湿とは、発汗により衣服内に発生した汗の蒸気、液体の汗そのものを膜面を通じて衣服内から衣服外に放出する能力であり、耐水とは降雨、降雪による水滴などが衣服外から衣服内に膜面を通じて入り込むことを阻止する能力をいう。

透湿耐水層としては、具体的にはポリウレタン系樹脂の乾式無孔膜および湿式多孔膜、親水性ポリエステルエラストマー系樹脂からなる無孔フィルム、延伸ポリテトラフルオロエチレンからなる多孔膜などが代表的に挙げられる。本発明では、得られる透湿防水素材の風合い、特にストレッチ性および耐寒性という観点から、透湿耐水層は、ポリウレタンを主成分とする連続した（「連続した」については後述する。）樹脂層であることが好ましい。

透湿耐水層の厚さは透湿性と耐久性、接着後の素材の風合いなどの観点から、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

かかる透湿耐水層は、水膨潤性接着剤を介し、その接着力により繊維構造物と接着される。

本発明で用いられる水膨潤性接着層を構成する接着剤としては、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル樹脂系などの溶剤型、エマルジョン型、ホットメルト型、反応性ホットメルト型の接着剤、およびこれらを併用したの接着剤挙げられるが、特に透湿耐水層および繊維構造物を構成する素材と好適な接着性が得られ、かつ、透湿性が発現できるものとして、ウレタン樹脂系の接着剤が好適である。

ここでいう水膨潤性とは、ポリマー分子間に気体状の水は吸湿、液体状の水は吸水されることで、ポリマー分子間に多くの水分子が収着し、樹脂そのものが水を包含し膨潤する性質をいう。

接着層の厚さは透湿性と耐久性、接着後の素材の風合いなどの観点から、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

また、本発明では、水膨潤性接着層を介して透湿耐水層が接着される繊維構造物を構成する単繊維の表面が前処理剤で被覆されていることが重要である。

前処理により、前処理剤は、接着剤と単繊維の間に存在し、接着の際、接着剤と単繊維間の接着性をより強固にする。その結果、繊維構造物に透湿耐水層を強固に固着することができるとともに、接着剤との濡れ性、および架橋性を向上させることができる。

ここで、単繊維の表面が前処理剤で被覆されているものの中には、前処理剤で単繊維表面が部分的あるいは全体が覆われている状態、また、単繊維表面層中に前処理剤が吸尽されている状態が含まれる。

本発明で用いられる前処理剤は、多価の水酸基を有する化合物を主成分とする前処理剤である。このような化合物を前処理剤として用いる場合には、水酸基が単繊維表面に存在することとなるので、接着剤による濡れ性、および架橋性が大きく改善され、接着性を向上させることができる。

また、本発明では、前処理剤として水酸基を2個以上有する化合物を用いることが好ましい。水酸基を2個以上有する化合物としては、多価フェノール誘導体が、特に好適に利用できる。多価フェノール誘導体とは、フェノール誘導体がポリマー化されたものおよびそれらが改質された誘導体をいい、なかでもノボラック樹脂のスルホン化されたものが好適に利用することができるが、本発明はこれに限るものではない。

本発明で用いられる上記した水膨潤性接着層は、水膨潤性ポリウレタンと多価アルコール誘導体との混合物であることが好ましい。

水膨潤性ポリウレタンとは、これを単独で連続フィルムとし、そのフィルムを水に浸漬した場合、線膨潤率が3%以上である樹脂層であることを意味する。

十分な透湿性能を発現するためには5%以上、さらに好ましくは10%以上の線膨潤率を有するポリウレタン樹脂が好ましく利用できる。

水膨潤性接着層がポリウレタン樹脂であることにより、水膨潤性接着層を繊維構造物に接着した場合、風合いとストレッチ性に優れていること、また、膜厚の異なる被膜を積層した場合においても、膜同志の追随性が非常に優れたものとなる。

ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネートとポリオールを反応せしめて得られる共重合体が含まれる。

イソシアネート成分としては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートの単独またはこれらの混合物を用いることができる。

例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどを用いることができる。また、ポリオール成分としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなどを用いることができる。ポリエーテルポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど、ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのジオールとアジピン酸、セバチン酸などの2塩基酸との反応生成物やカプロラクトンなどの開環重合物が挙げられる。その他、エーテル/エステル系、アミド系、カーボネート系のものも適宜利用できる。

本発明では、樹脂の抗張力を保持し又は向上させる観点から、ポリイソシアネートが、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)であり、また、透湿性の観点から、ポリオールが、ポリエチレングリコールを主成分としたポリウレタン樹脂であることが好適である。

多価アルコール誘導体としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリン、およびトリメチルプロパノールなどのモノマーからそのポリマー、グリシジルエーテルなどの反応性末端を有するものが挙げられる。

このような多価アルコール誘導体を水膨潤性ポリウレタン重量に対し、3%以上50%未満、好ましくは10%以上30%未満を混合されることにより接着時の接着剤と前処理剤との濡れ性および初期粘着性を大きく向上させることができ、接着性を大幅に改善できると同時に架橋時の透湿性低下を抑制することができる。

そして、この水膨潤性ポリウレタンと多価アルコール誘導体の混合物が、ポリ

イソシアネートにより架橋されると同時に、繊維構造物を被覆した前処理剤層とも架橋してなることが好ましい。

ここで用いられるポリイソシアネートには、芳香族系ポリイソシアネートならびに脂肪族系ポリイソシアネートのいずれも利用でき、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの2量体および3量体、トリメチルプロパン変性による3量体などを適宜用いることができる。

このようなポリイソシアネートを水膨潤性ポリウレタン重量に対し、3%以上50%未満、好ましくは10%以上30%未満を混合、反応させることにより接着層の架橋と前処理剤との架橋による接着性と透湿性の保持、発現できるのである。

本発明において、優れた透湿性を発現させる観点から、接着層中の水膨潤性ポリウレタンを構成するイソシアネート数に対するポリオール中のポリエチレングリコールを構成するエチレングリコール数の比が、20以上30未満であることが好ましい。

このようにハードセグメントに対するソフトセグメントの比率を高くし、親水性のソフトセグメントを導入したポリウレタン樹脂を利用することにより、架橋後の透湿性を高く保持できるのである。

また、多価アルコール誘導体としては、透湿性保持の観点から、水溶性の多価アルコール誘導体が好ましく利用できる。また、多価アルコール誘導体には、他の化合物を併用することができる。併用される化合物としては、併用時における安定性、安全性などの観点から、グリセリン誘導体が好適に用いられ、なかでも、グリセリンが好適に利用される。

また、水膨潤性接着層の架橋に用いられるポリイソシアネートは、脂肪族系イソシアネート誘導体であることが好ましい。

水膨潤性接着層は、繊維構造物に接するので、無黄変タイプのポリイソシアネートがより好適であり、また、架橋時における反応性制御の観点からヘキサメチレンジイソシアネートの2量体および3量体、トリメチルプロパンなどによる変

性 3 量体が好ましく利用できる。

本発明において繊維構造物に設けられる水膨潤性接着層は、連続した樹脂層であることが好ましい。ここで連続した樹脂層であるとは、樹脂被膜が繊維構造物と接着された範囲において 2 次元的に連続であり、不連続で途切れた箇所が無いことをいう。連続層とすることにより、いわゆるドット接着で見られる膜破れによる耐水圧の低下や、こすれによる膜面破れが大幅に低減できるようになる。また、高透湿な接着層を利用しているため、全面接着することによる透湿性の低下も著しく抑制され、非常に高い透湿性と耐水性が両立できるのである。

本発明に用いる繊維構造物としては、ポリエステル系、ポリアミド系、アクリル系などの合成繊維、および綿、羊毛、絹などの天然繊維などの繊維からなる織物、編物、不織布などの布帛の形態をいうが、これに限るものではない。繊維構造物としては、好適には、衣料用途に用いられる布帛が用いられる。なかでも、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル繊維、ナイロン 6、ナイロン 6 6 等のポリアミド繊維からなる布帛が好ましい。

本発明の透湿防水素材は、透湿性と防水性を兼ね備えた素材をいう。

透湿防水素材における透湿とは、透湿耐水層の透湿と同じ定義の能力であり、すなわち、発汗により衣服内に発生した汗の蒸気、液体の汗そのものを膜面を通じて衣服内から衣服外に放出する能力である。本発明素材の透湿性は 10, 000 ~ 40, 000 g/m²・24hr、好ましくは 15, 000 ~ 35, 000 g/m²・24hr である。

また、防水とは降雨、降雪による水滴などが衣服外から衣服内に膜面を通じて入り込むことを阻止する能力をいう。本発明素材の防水性は耐水圧評価で、2.0 kgf/cm² (1.96 MPa)、好ましくは 3.0 kgf/cm² (2.94 MPa) 以上である。

次に、本発明の透湿防水素材の製造方法について説明する。

透湿防水層に水膨潤性接着層が最上層となるように塗工し、塗工時に溶媒などを含む場合には溶媒を取り除くことにより製膜させ、その水膨潤性接着層上に、多価の水酸基を有する化合物を主成分として含む前処理材で前処理された繊維構

造物を圧着し、接着させることにより、透湿防水素材を製造することができる。

具体的にはまず最初に、透湿耐水層単独、または離型支持体上に載せられた透湿耐水層上に、ナイフオーバーロールコーティング、ダイレクトロールコーティング、リバーシロールコーティング、グラビアコーティングなどのコーティング処方を用い、接着層として所望の膜厚となるように塗布量を適宜設定して接着剤を塗布し、温度50℃～150℃で、0.5分～10分間の条件で乾燥、被膜化する。接着層を連続層として塗工するには、ナイフコーティング方式が好適である。

離型支持体には、フィルムや紙など、表面が平滑で、しかもその表面が支持上に形成させる樹脂膜に対し、親和性の低いシート状基材を用いることができる。通常は、離型支持体として、シリコン樹脂を塗布した離型紙やフィルム、ポリプロピレンをラミネートした離型紙などが好ましく用いられる。

次に、接着層上に多価の水酸基を有する化合物などで前処理された繊維構造物を圧着し、接着層と繊維構造物とを接着させることで透湿防水素材を製造する。すなわち、具体的には前述した方法で作製した透湿耐水層と接着層の積層物に、前処理剤で前処理された繊維構造物を重ね合わせ、圧力をかけることにより接着層を介して透湿耐水層である樹脂層と繊維構造物を接着させる。

ここで圧着とは、圧力をかけて押さえつけて接着することを意味し、例えばローラーロール間に圧力をかけ、このロール間を、離型支持体上で、樹脂層と重ねられた繊維構造物が通過することによって接着できる。このとき、ロール間に所望の圧力をかけると同時にロールを加熱させれば、接着層を再溶融できるので、圧着性を高めることも可能である。

離型支持体を用いた場合には、透湿防水素材を離型支持体から剥離後、得られた透湿防水素材をエージングするか、または、エージング後に透湿防水素材を離型支持体から剥離する。また、得られた透湿防水素材の繊維構造物表面に撥水処理を公知の方法により適宜行ってもよい。

本発明において前処理は、前処理剤を含む水溶液に繊維構造物を含浸させ、熱処理して固着させる方法、また、前処理剤を浴中で繊維構造物に吸尽固着させる方法などで処理することができる。

前処理剤を含む水溶液に繊維構造物を含浸させ、熱処理して固着する方法では、繊維構造物のピックアップにあわせ所望の濃度を溶解した処理液に含浸し、マングルで絞り、その後、熱処理・固着すればよい。このような方法で耐久性が低い場合は、適宜、架橋性樹脂を併用すれば良い。

また、前処理剤を浴中で繊維構造物に吸尽固着させる方法では、前処理剤を含む水溶液に繊維構造物を含浸し、浴中で昇温して繊維構造物を構成する繊維中に吸尽させることにより固着すればよい。

このような作用を利用することで、本発明の透湿防水素材は、フィッシング、登山衣などのアウトドアウェア、スキー関連ウェア、ウインドブレーカー、アスレチックウェア、ゴルフウェアレインウェア、カジュアルコートなどのほか、屋外作業着、手袋、靴などにも用いることができる。

实施例

以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明で用いた基布、および評価方法を以下に示す。

—基布—

(1) ナイロン6 繊維からなるタフタ

糸使い : タテ糸 70デニール (77.7デシテックス)
 - 68フィラメント
 : ヨコ糸 70デニール (77.7デシテックス)
 - 68フィラメント

織り密度 : 116 × 88本/インチ

目付 : 72 g/m²

(2) ポリエチレンテレフタレート繊維からなるタフタ

糸使い : タテ糸 7 5 デニール (8 3. 3 デシテックス)
 - 7 2 フィラメント
 : ヨコ糸 7 5 デニール (8 3. 3 デシテックス)
 - 7 2 フィラメント

織り密度 : 110×95本/インチ

目付 : 150 g/m²

- 透湿性 -

J I S L 1 0 9 9 酢酸カリウム法に準じて測定した。

- 耐水圧 -

J I S L 1 0 9 2 高水圧法に準じて測定した。

- 湿潤時剥離強力 -

5 分間、水に浸漬した後の剥離強力を測定した。

- 連続洗濯耐久性 -

試料膜面が基布から剥離し、膜面に膜浮きが発生するまで連続水洗い時間を連続洗濯耐久性として評価し、100時間以上を耐久性ありとした。

(実施例 1)

(1) プライマー処理したナイロン繊維からなるタフタの作製

低分子量ノボラック樹脂のスルホン化合物の 1. 2 % 水溶液を作製し、酢酸と硫酸で pH 約 2. 4 に調製した。このように調製した水溶液に、ナイロン繊維からなるタフタを含浸させ、2 d i p / 2 n i p 後、120℃×2min の条件で乾燥した。乾燥後、水洗し、110℃で乾燥させることで、前処理剤処理ナイロン繊維からなるタフタを得た。

(2) 透湿耐水層を構成する樹脂溶液の調製

イソシアネートが 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートであり、その数に対するポリオール中のポリエチレングリコールを構成するエチレングリコール数の比が 8. 4 である水膨潤性ポリウレタン樹脂を、ジメチルホルムアミド 39 部とメチルエチルケトン 61 部との混合溶媒に溶解し、23 重量% の溶液を調製した。

(3) 接着層を構成する樹脂溶液の調製

イソシアネートが 4, 4' - メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート) であり、その数に対するポリオール中のポリエチレングリコールを構成するエチレングリコール数の比が 2. 7 である水膨潤性ポリウレタン樹脂を、ジメチルホルムアミド 58 部とメチルエチルケトン 27 部とトルエン 15 部の混合溶媒に溶解し、23 重量% の溶液を調製した。この溶液に樹脂重量に対し 22 重量% となるようにグリセリンを、また樹脂重量に対し 10 重量% となるようヘキサメチレン

ジイソシアネートの3量体であるイソシアヌレート結合ヘキサメチレンジイソシアネートを添加し、接着層を構成する樹脂溶液を調製した。

次いで、離型紙上にナイフコータを用い、透湿耐水層樹脂溶液をクリアランス100 μ mで塗布し、120℃2分間乾燥、被膜化を行なった。

さらに、製膜された透湿耐水層の上にナイフコータを用い、クリアランス150 μ mで接着層のための樹脂溶液を塗布し、120℃2分間乾燥、被膜化を行なった。その接着層の上に、前処理剤で処理したナイロン繊維タフタを重ね、金属ロールとゴムロール間の線圧が1.2Kg/cm、金属ロール温度が130℃、速度5.7m/minである熱ロールを通し、ナイロン繊維タフタと接着層を密着させ、再度、線圧が8.9Kg/cm、金属ロール温度が130℃、速度5.7m/minである熱ロールを通し接着した。

接着後、離型紙を剥離し、試料を48時間室温でエージングした。エージング後、基布表面（ナイロン繊維タフタ側の表面）のみに、グラビアコーターを用い撥水処理を行ない、160℃2分間キュアすることで本発明の透湿防水素材を作製した。

得られた透湿防水素材は、透湿性が23,000g/m²・24hr、耐水圧が3.0kgf/cm²（2.94MPa）と高度な透湿性と防水性を具備すると同時に、湿潤時剥離強力320g/cm、連続洗濯耐久性が100時間以上である耐久性に優れた透湿防水素材であった。

（実施例2）

（1）前処理剤で処理したポリエステル繊維からなるタフタの製造

低分子量ノボラック樹脂のスルホン化合物の1.2%水溶液を作製し、水酸化ナトリウムでpH7となるように調製し、さらに架橋剤としてメチロールメラミン樹脂が0.5%となるよう添加した。このようにして調製した水溶液に、ポリエステル繊維からなるタフタを含浸させ、2dip/2nip後、120℃2min乾燥した。乾燥後、水洗し、110℃で乾燥させることで前処理剤で処理したポリエステル繊維からなるタフタを得た。

基布（繊維構造物）として、ナイロン繊維タフタの代わりにポリエステル繊維（タフタ）を使用した以外は、実施例1と同じ方法で透湿防水素材を作製した。

得られた透湿防水素材は、透湿性が $31,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 、耐水圧が 3.0 kgf/cm^2 (2.94 MPa) と高度な透湿性と防水性を具備すると同時に、湿潤時剥離強力 290 g/cm 、連続洗濯耐久性が 100 時間以上である耐久性に優れた透湿防水素材であった。

(実施例 3)

透湿耐水層に、ハードセグメントがポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメントがポリエーテルからなるブロック共重合体であるハイトレル 8017 フィルム ($30 \mu\text{m}$) を使用した以外は、実施例 1 と同じ方法で透湿防水素材を作製した。

得られた透湿防水素材は、透湿性が $18,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 、耐水圧が 3.0 kgf/cm^2 (2.94 MPa) と高度な透湿性と防水性を具備すると同時に、湿潤時剥離強力 300 g/cm 、連続洗濯耐久性が 100 時間以上である耐久性に優れた透湿防水素材であった。

(実施例 4)

透湿耐水層に、ハードセグメントがポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメントがポリエーテルからなるブロック共重合体であるハイトレル 8017 フィルム ($30 \mu\text{m}$) を使用した以外は、実施例 1 と同じ方法で透湿防水素材を作製した。

得られた透湿防水素材は、透湿性が $26,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 、耐水圧が 3.0 kgf/cm^2 (2.94 MPa) と高度な透湿性と防水性を具備すると同時に、湿潤時剥離強力 300 g/cm 、連続洗濯耐久性が 100 時間以上である耐久性に優れた透湿防水素材であった。

(実施例 5)

接着層を構成する樹脂溶液の調整時に、グリセリンを添加しないこと以外は、実施例 1 と同じ方法で透湿防水素材を作製した。

得られた透湿防水素材は、透湿性が $16,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 、耐水圧が 3.0 kgf/cm^2 (2.94 MPa) と高度な透湿性と防水性を具備すると同時に、湿潤時剥離強力 160 g/cm 、連続洗濯耐久性が 100 時間以上である耐久性に優れた透湿防水素材であった。

(比較例 1)

ナイロン繊維からなるタフタとして、前処理剤で処理されていないタフタを用いたこと以外は、実施例 1 と同じ方法で透湿防水素材を作製した。

得られた透湿防水素材は、透湿性が $23,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 、耐水圧が 3.0 kgf/cm^2 (2.94 MPa) と高度な透湿性と防水性を具備するが、湿潤時剥離強力 110 g/cm 、連続洗濯耐久性が 24 時間未満である耐久性に劣った素材であった。

(比較例 2)

ポリエステル繊維からなるタフタとして、前処理剤で処理されていないタフタを用いたこと以外は、実施例 1 と同じ方法で透湿防水素材を作製した。

得られた透湿防水素材は、透湿性が $32,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 、耐水圧が 3.0 kgf/cm^2 (2.94 MPa) と高度な透湿性と防水性を具備するが、湿潤時剥離強力 240 g/cm 、連続洗濯耐久性が 24 時間未満である耐久性に劣った素材であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、上述の構成から単繊維表面が水膨潤性接着層に対し濡れ性が高く、かつ、架橋性に優れた官能基を有することにより、水膨潤性を有した高透湿性な接着層を利用した場合においても、高い接着性、特に湿潤時の接着性が得られる透湿防水素材となるのである。このようなことから、高度な透湿性と防水性を具備すると同時に、高い膜面強度を有する透湿防水素材が得られることになり、特にラミネート素材における展開用途の拡大が可能となる。

本発明の透湿防水素材は、このような作用を利用することで、フィッシング、登山衣などのアウトドアウェア、スキー関連ウェア、ウインドブレーカー、アスレチックウェア、ゴルフウェアレインウェア、カジュアルコートなどのほか、屋外作業着、手袋、靴などに好適に用いることができる。

請求の範囲

1. 透湿耐水層が水膨潤性接着層を介して繊維構造物と接着されてなる透湿防水素材において、該繊維構造物を構成する単繊維の表面が、多価の水酸基を有する化合物を主成分とする前処理剤で被覆されており、該繊維構造物と該水膨潤性接着層が該前処理剤を介して接着されていることを特徴とする透湿防水素材。
2. 前記前処理剤が、フェノール樹脂誘導体を主成分とする樹脂である請求項1記載の透湿防水素材。
3. 前記水膨潤性接着層が、水膨潤性ポリウレタンと多価アルコール誘導体の混合物からなり、かつポリイソシアネートにより架橋されている請求項1または2に記載の透湿防水素材。
4. 前記水膨潤性ポリウレタンを構成する、イソシアネート数に対するポリオール中のポリエチレングリコールを構成するエチレングリコール数の比が、20以上30未満である請求項3記載の透湿防水素材。
5. 前記多価アルコール誘導体が、グリセリン誘導体である請求項3または4記載の透湿防水素材。
6. 前記ポリイソシアネートが、脂肪族イソシアネートである請求項3～5のいずれかに記載の透湿防水素材。
7. 前記接着層が連続した樹脂層である請求項1～6いずれか記載の透湿防水素材。
8. 前記透湿耐水層が、ポリウレタンを主成分とする連続した樹脂層であることを特徴とする請求項1～7のいずれか記載の透湿防水素材。
9. 透湿耐水層に水膨潤性接着層が最上層となるように塗工し、製膜し、該水膨潤性接着層上に、多価の水酸基を有する化合物を主成分とする前処理剤で前処理された繊維構造物を圧着し、水膨潤性接着層と繊維構造物とを接着することを特徴とする透湿防水素材の製造方法。
10. 前記前処理が、前処理剤水溶液に繊維構造物を含浸させ、そして熱処理固着させる処理である請求項9記載の透湿防水素材の製造方法。
11. 前記前処理が、前処理剤を浴中で繊維構造物に吸尽固着させる処理である請求項9または10記載の透湿防水素材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D06N3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D06N3/00-3/18

B32B5/02, B32B5/22-5/28, B32B27/04-27/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5626950, A (Komatsu Seiren Co.,Ltd.), 06 May, 1997 (06.05.97) & JP, 7-9631, A2 & EP, 648889, A1 & DE, 69412560, C0 & WO, 9425663, A1	1-11
A	US, 5753568, A1 (Komatsu Seiren Co.,Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98) & JP, 6-313275, A & EP, 648889, A & DE, 69412560, C	1-11
A	US, 5753568, A1 (Komatsu Seiren Co.,Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98) & JP, 7-9604, A & EP, 648889, A & DE, 69412560, C	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 January, 2000 (14.01.00)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2000 (25.01.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/06947

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06N3/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06N3/00-3/18
B32B5/02, B32B5/22-5/28, B32B27/04-27/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5 6 2 6 9 5 0, A (Komatsu Seiren Co., Ltd.) 06. 5月. 1997 (06. 05. 97) & JP, 7-9631, A2 & EP, 6 4 8 8 8 9, A1 & DE, 6 9 4 1 2 5 6 0, C0 & WO, 9 4 2 5 6 6 3, A1	1-11
A	US, 5 7 5 3 5 6 8, A1 (Komatsu Seiren Co., Ltd.) 19. 5月. 1998 (19. 05. 98) & JP, 6-313275, A & EP, 6 4 8 8 8 9, A & DE, 6 9 4 1 2 5 6 0, C	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 01. 00

国際調査報告の発送日

25.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 健治

4S 7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5 7 5 3 5 6 8, A 1 (Komatsu Seiren Co., Ltd.) 19. 5月. 1998 (19. 05. 98) & JP, 7-9604, A & EP, 6 4 8 8 8 9, A & DE, 6 9 4 1 2 5 6 0, C	1-11